

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-162883

(43)Date of publication of application : 23.06.2005

(51)Int.Cl.

C10M169/04
C10M101/02
C10M155/02
// C10N 20:04
C10N 30:00
C10N 30:06
C10N 30:18
C10N 40:30

(21)Application number : 2003-403977

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 03.12.2003

(72)Inventor : KAIMAI TAKASHI
TAKAHASHI HITOSHI

(54) REFRIGERATING MACHINE OIL FOR HYDROCARBON COOLING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a refrigerating machine oil for a hydrocarbon cooling medium, suppressed in bubbling, preventing causing the cavitation of a compressor, and capable of reducing operation noise.

SOLUTION: This refrigerating machine oil for the hydrocarbon cooling medium is obtained by adding 1-20 ppm of a polyether-modified silicone oil and/or a silicone oil with an average molecular weight of $\geq 80,000$ to a base oil consisting mainly of a mineral oil. It is preferable that the mineral oil is ≤ 15 in %CA determined by n-d-M ring analysis, ≤ 50 ppm in nitrogen content and $\leq 2,000$ ppm in sulfur content and the hydrocarbon cooling medium is propane and/or isobutane.

4/4

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-162883

(P2005-162883A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005. 6. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04	C 1 O M 169/04	4 H 1 O 4
C 1 O M 101/02	C 1 O M 101/02	
C 1 O M 155/02	C 1 O M 155/02	
// C 1 O N 20:04	C 1 O N 20:04	
C 1 O N 30:00	C 1 O N 30:00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-403977 (P2003-403977)	(71) 出願人	304003860
(22) 出願日	平成15年12月3日 (2003. 12. 3)		株式会社ジャパンエナジー
			東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
		(74) 代理人	100096367
			弁理士 藤吉 一夫
		(72) 発明者	開米 貴
			埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号
			株式会社ジャパンエナジー内
		(72) 発明者	高橋 仁
			埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号
			株式会社ジャパンエナジー内
		Fターム (参考)	4H104 CJ02C CJ11C DA02A DA03A EA03C
			LA02 LA03 LA09 PA20

(54) 【発明の名称】 炭化水素冷媒用冷凍機油

(57) 【要約】

【課題】 泡立ちを抑制し、圧縮機のキャビテーションの発生を防止し、運転音を低減できる炭化水素冷媒用冷凍機油を提供する。

【解決手段】 鉱油を主成分とする基油に、ポリエーテル変性シリコンオイル及び／又は平均分子量が80,000以上のシリコンオイルを1～20ppm添加したことからなる炭化水素冷媒用冷凍機油で、好ましくは、前記鉱油として、n-d-M環分析による%CAが15以下、窒素分が50ppm以下、硫黄分が2,000ppm以下のものを、また、炭化水素冷媒として、プロパン及び／又はイソブタンを用いるもの。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉱油を主成分とする基油に、ポリエーテル変性シリコンオイル及び／又は平均分子量が 80,000 以上のシリコンオイルを 1～20 ppm 添加したことを特徴とする炭化水素冷媒用冷凍機油。

【請求項 2】

鉱油が n-d-M 環分析による %C A が 15 以下、窒素分が 50 ppm 以下、硫黄分が 2,000 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭化水素冷媒用冷凍機油。

【請求項 3】

炭化水素冷媒がプロパン及び／又はイソブタンであることを特徴とする請求項 1～2 に記載の炭化水素冷媒用冷凍機油。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オゾン層を破壊するおそれがなく、かつ、地球温暖化能もハロゲン含有炭化水素冷媒よりも遥かに低い炭化水素冷媒、特にプロパン又はイソブタンを用いる冷凍機用の潤滑油に関する。

【背景技術】

【0002】

冷凍機は、一般に、圧縮機、凝縮器、膨張機構（例えば、膨張弁）、蒸発器等からなり、揮発性の高い冷媒が蒸発する際に周囲から蒸発熱を奪う性質を利用して冷却を行い、冷蔵庫、冷凍庫、空調、ショーケース、清涼飲料やアイスクリームなどの自動販売機等に用いられている。なお、空調や自動販売機などでは凝縮の際に生じる熱を利用して暖房を行ったり、飲料や食品を加熱保持することにも利用されている。

【0003】

従来、前記冷媒としてはトリクロロフルオロメタン（R11）、ジクロロジフルオロメタン（R12）、クロロジフルオロメタン（R22）などの塩素を含有するフッ化炭化水素（CFC 又は HCFC）が用いられてきた。しかし、これらの CFC 及び HCFC はオゾン層を破壊する環境問題を引き起こすことから、国際的にその生産及び使用が規制され、現在では、塩素を含有しない、例えば、ジフルオロメタン（R32）、テトラフルオロエタン（R134 又は R134a）、ジフルオロエタン（R152 又は R152a）などの非塩素系フッ化炭化水素（HFC）、いわゆる代替フロンに変換されてきている。

【0004】

最近、かかる代替フロンを冷媒に用いた冷凍機において、運転音が問題視されるようになり、この運転音の低減のために圧縮機内での潤滑油の泡立ちを制御することが試みられている。例えば、エステル油等の合成油系潤滑油に対しては、一般に泡立ち難いために起泡剤としてシリコンオイル（特許文献 1）を、また、鉱油系潤滑油は泡立ち易いために消泡剤としてシリコンオイル、さらには、ベースオイルに整泡剤として有機フッ素化合物又はシロキサン化合物のフッ化物（特許文献 2）を、添加することが提案されている。

【0005】

しかし、これらの代替フロンは、オゾン層を破壊しないものの、地球温暖化能が高いために地球環境保護の長期的な観点からは好ましいものではなく、一方、炭素数 1～5 程度の低分子量の低級炭化水素やアンモニア等はオゾン層を破壊することなく、地球温暖化能も前記の塩素系あるいは非塩素系フッ化炭化水素に比べて非常に低いことから、環境にやさしい冷媒として注目されてきている。これらの冷媒は従来主流ではなかったものの古くから使用されており、潤滑油も、例えば、ナフテン系又はパラフィン系の鉱油、アルキルベンゼン油、エーテル油、エステル油、フッ素油などの合成油が提案され、使用されてきた。一般には、合成油は高価なために、安価で入手が容易な鉱油が多用されている。

【0006】

ところで、冷媒としての低分子量の炭化水素と潤滑剤としての鉱油は相溶性が高いにも

10

20

30

40

50

かわらず、泡立ちが起こり、圧縮機の運転音が大きくなるとともに、激しい場合には、キャビテーションを引き起こすという問題があった。しかも、従来、一般に使用されていたシリコンオイルは、炭化水素冷媒に溶解して、消泡剤としての機能を果たさないことが分かった。

【0007】

【特許文献1】特開平10-88173号公報

【特許文献2】特開平10-46174号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、泡立ちを抑制し、圧縮機のキャビテーションの発生を防止し、運転音を低減できる炭化水素冷媒用冷凍機油を提供することにある。

本発明者は、炭化水素冷媒下での鉱油系潤滑剤の泡立ち性について鋭意探索、検討した結果、特定のシリコンが、炭化水素冷媒の影響を受けずに、消泡性を発揮することを見だし、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、鉱油を主成分とする基油に、ポリエーテル変性シリコンオイル及び／又は平均分子量が80,000以上のシリコンオイルを1~20ppm添加したことからなる炭化水素冷媒用冷凍機油であり、好ましくは、前記鉱油として、n-d-M環分析による%CAが15以下、窒素分が50ppm以下、硫黄分が2,000ppm以下のものを用い、また、炭化水素冷媒として、プロパン及び／又はイソブタンを用いるものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の炭化水素冷媒用冷凍機油は、冷凍機中で泡立ちが抑制され、圧縮機のキャビテーションの発生が生ぜず、しかも冷凍機の運転音を低減できるという格別の効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の冷凍機油は、鉱油を主成分、すなわち基油の少なくとも50質量%以上に鉱油を用いるものであるが、鉱油以外に、アルキルベンゼン油、エーテル油、エステル油、フッ素油などの合成油等の周知の冷凍機用潤滑基油を混合することができる。鉱油以外の合成油等の混合割合は、基油基準で50質量%未満、好ましくは30質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。

【0012】

上記鉱油としては、n-d-M環分析による%CAが15以下、窒素分が50ppm以下、硫黄分が2,000ppm以下の性状を有する鉱油を用いることが好ましい。%CAの値は粘度指数に大きく影響し、これが大きくなると粘度指数が低くなり、%CAが15以下の鉱油では冷凍機油としてあまり好ましくない。また、%CPが50以上の鉱油は潤滑性が高く、潤滑性の乏しい炭化水素冷媒によって希釈されても十分な潤滑性を保持することができ、軸受の磨耗や焼付きなどが起こりにくくなるので、%CPが50以上の鉱油を用いることが好ましい。これらの%CA及び%CPは、ASTM D3238に規定されるn-d-M環分析によって求められるものである。

【0013】

また、鉱油に含まれる窒素分や硫黄分は潤滑油の特性に悪い影響を及ぼすことがある。窒素分は50重量ppmを超えると安定性を悪くする傾向にあり、50重量ppm以下とすることが好ましい。また、硫黄分は腐食性を有するので、2,000ppm以下にすることが好ましく、また、逆に少なすぎると潤滑性を低下させるので、100ppm以上存在させることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0014】

このような鉱油は、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、水素化脱ろう、溶剤脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理の1種もしくは2種以上の精製手段を適宜組み合わせ得ることができる。

【0015】

本発明の冷凍機油は、40℃における動粘度が3～150mm²/s、特に、5～100mm²/sのものが好ましく、さらに流動点が-25℃以下のものが好ましい。流動点が-25℃より高いと、圧縮機から冷媒とともに吐出された潤滑剤が膨張機構又は蒸発器などで流動性が低下し、冷凍設備の低温部位に滞留して伝熱効率の低下を招いたり、圧縮機内の潤滑剤不足による軸受の磨耗、焼付きなどを引き起こす恐れがあり、あまり好ましくない。また、さらに、粘度指数が50以上、特に80以上のものが好ましい。冷凍サイクルにおいて、潤滑剤は圧縮機吐出で高温になり、膨張機構の出口で低温に曝されて比較的広い温度範囲で使用される。したがって、温度による粘度変化が少ない粘度指数の高い潤滑剤、すなわち粘度指数の高い鉱物油が望まれる。一般に長鎖の鎖状炭化水素が多く含まれる潤滑剤は粘度指数が高く、潤滑性能も高くなる傾向にある。

【0016】

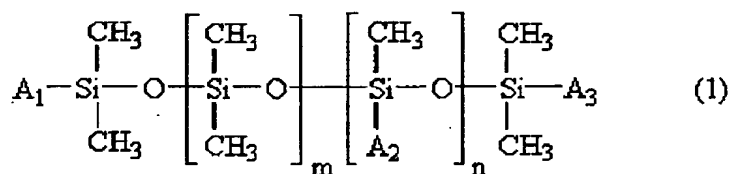
本発明に使用される炭化水素冷媒としては、炭素数1～5の低分子量の炭化水素化合物、具体的には、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタンなどのアルカン化合物、及びシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタンなどのシクロパラフィン化合物等、さらには、一部の炭素結合が二重結合である前記化合物の誘導体（前記化合物に対応するオレフィン）も用いることができる。また、炭化水素冷媒として、これらの化合物は単独で用いることも、2種以上を適宜組み合わせ用いることもできる。これらのうちで、プロパン又はイソブタンが特に好ましい。

【0017】

本発明は、上述したような鉱油を主成分とする基油に、ポリエーテル変性シリコンオイル及び／又は平均分子量が80,000以上のシリコンを添加するものがある。ポリエーテル変性シリコンオイルとは、下記一般式(1)に示したように、ポリシロキサンに側鎖、末端或いはその両方にポリエーテル基を導入して変性させたもので、本発明においては、そのいずれでも用いることができる。

【0018】

【化1】



【0019】

ここで、式中、A₁、A₂、A₃は、-(C₂H₄O)_a(C₃H₆O)_bR₂、あるいは-R₁(C₂H₄O)_a(C₃H₆O)_bR₂で示されるポリエーテル基又はメチル基で、A₁、A₂、A₃の少なくとも1つがポリエーテル基、また、m及びnは0～1000の整数で、m+nは10以上である。なお、ポリエーテル基中のaは0～100の整数、bは1～100の整数を、R₁は炭素数1～8の炭化水素基、R₂は炭素数1～8の炭化水素基又は水素を示す。

【0020】

一方、ポリエーテル変性シリコンオイル以外のシリコンオイルについては、平均分子量が80,000以上でないと、炭化水素冷媒に溶解して、消泡機能を果たすことができない。好ましくは、平均分子量100,000以上、特に好ましくは、500,000以上のものである。なお、基油への分散の容易さから、この平均分子量は1,000,000

以下が好ましい。また、この種のシリコーンオイルのポリオルガノシロキサンとしては、置換基がアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基のいずれを持つものでも良いが、特に、ポリジメチルシロキサンが好ましい。

【0021】

これらのシリコーンオイルは、基油に対して、1～20 ppm添加する。1 ppm以下の添加では消泡効果が十分に発揮できず、又、添加量が20 ppmを冷凍機油に白濁生じ、冷凍機の膨張機構等に悪影響を与えるおそれがある。添加量は5～15 ppmとすることが好ましい。

【0022】

本発明の冷凍機油には、必要に応じて他の添加剤を適宜配合してもよい。該添加剤としては、2,6-ジ-ターシャリーブチルフェノール、2,6-ジ-ターシャリーブチル-p-クレゾール、4,4-メチレンビス-(2,6-ジ-ターシャリーブチル-p-クレゾール)、p,p'-ジ-オクチル-ジ-フェニルアミンなどのフェノール系又はアミン系の酸化防止剤、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテルなどの安定剤、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどの極圧剤、グリセリンモノオレート、グリセリンモノオレイルエーテル、グリセリンモノラウリルエーテルなどの油性剤、ベンゾトリアゾールなどの金属不活性化剤、ポリジメチルシロキサン、ポリメタクリアクリレートなどの消泡剤又は制泡剤などが挙げられる。

【0023】

その他、周知の清浄分散剤、粘度指数向上剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤などの添加剤も必要に応じて配合することができる。これらの添加剤は、通常本発明の潤滑剤に10重量ppm～10重量%程度含有されるように配合される。特に、フェノール系又はアミン系の酸化防止剤は、0.01～0.5重量%程度添加することにより、潤滑剤の安定性、耐久性を大幅に改善する。また、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどのリン酸エステルは極圧剤として有用であり、少量の添加（例えば、0.05～1.0重量%）で焼付荷重、耐摩耗などの潤滑特性を効果的に向上する。

【実施例1】

【0024】

以下に、実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの具体的な例示に制限されるものではない。

基油として、表1に示した性状を有するパラフィン系鉱油VG10（基油A）及びナフテン系鉱油VG46（基油B）を使用した。

【0025】

【表1】

	基油A	基油B
動粘度 40℃	10.3	55.1
(mm ² /s) 100℃	2.62	6.00
粘度指数	80	14
硫黄分 (ppm)	585	100
窒素分 (ppm)	0	12
流動点 (℃)	-30	-35
n-d-M環分析 %CA	9	11
%CN	36	42
%CP	55	47

【0026】

表2に、使用した市販のポリエーテル変性シリコーンオイル及び非変性のシリコーンオイル（いずれも信越化学工業（株）製）の性状を示した。なお、表2中のKF96H-3万及びK

10

20

30

40

50

F96H-1万は、従来から消泡剤として用いられているものである。

【0027】

【表2】

タイプ	ポリエーテル変性		非変性			
商品名	KF352	KF615A	KF96H-100万	KF96H-50万	KF96H-3万	KF96H-1万
粘度 25℃ (mm ² /s)	1600	1000	1,000,000	500,000	30,000	10,000
平均分子量	—	—	150,000	100,000	70,000	55,000

【0028】

基油に、表3に示したように、シリコンオイルを添加してあわ立ち試験に供した。

【0029】

【表3】

	基油	シリコン	添加量 (ppm)
実施例 1	A	KF352	5
" 2	A	KF352	10
" 3	A	KF352	15
" 4	A	KF615A	10
" 5	A	KF96H-100万	10
" 6	A	KF96H-50万	20
" 7	A	KF96H-50万/KF352	5/5
" 8	B	KF352	10
" 9	B	KF615A	5
" 10	B	KF96H-100万	5
" 11	B	KF96H-50万	10
比較例 1	A	KF96H-3万	5
" 2	A	KF96H-3万	10
" 3	A	KF96H-3万	20
" 4	A	KF96H-1万	20
" 5	B	KF96H-3万	15
" 6	B	KF96H-1万	15

【0030】

あわ立ち試験

内径34mmのガラスビン（容量110ml）に、サンプルオイル20gと炭化水素冷媒と性質が類似してかつ液体のn-ヘキサン20gを入れて攪拌し、10分間放置した。次に、内径1mmの金属製管をビンの底から5mmのところにセットし、窒素ガスを60ml/minで流し、1分後、5分後、停止時の油表面上のあわの状態を観察した。この結果を表4に示した。

【0031】

10

20

30

40

【表 4】

	あわ立ち (ml)		
	1 分後	5 分後	停止時
実施例 1	0	0	0
" 2	0	0	0
" 3	0	0	0
" 4	0	0	0
" 5	0	0	0
" 6	0	0	0
" 7	0	0	0
" 8	0	0	0
" 9	0	0	0
" 10	0	0	0
" 11	5 以下	5 以下	0
比較例 1	20	30	10
" 2	20	20	10
" 3	20	20	0
" 4	30	30	20
" 5	10	20	0
" 6	30	30	20

10

20

【0032】

この結果、ポリエーテル変性シリコンオイル及び平均分子量が80,000以上のシリコンオイルを添加したものは、炭化水素が溶解してもあわ立ちが抑えられることが分かる。

【実施例 2】

【0033】

次に、冷蔵庫用コンプレッサー（あわの状態を観察できる覗き窓付きのもの）に表3の供試油を220mlを入れ、冷媒としてイソブタン30gを使用し、吐出圧力5～6kg/cm²・G、吸入圧力0kg/cm²・Gの条件で運転を行い、運転開始直後及び5分後のあわの状態を観察した。この結果を表5に示した。

【0034】

30

【表 5】

	コンプレッサー内のあわの状態	
	運転開始直後	運転開始5分後
実施例 1	微量	なし
" 2	"	なし
" 3	"	なし
" 4	"	なし
" 5	"	なし
" 6	"	なし
" 7	"	なし
" 8	"	なし
" 9	"	なし
" 10	"	なし
" 11	"	なし
比較例 1	中程度	中程度
" 2	"	"
" 3	"	"
" 4	大量	"
" 5	中程度	"
" 6	大量	"

【0035】

表 5 中、大量は覗き窓全体、中程度は覗き窓の 50～80%、微量は覗き窓の 10% 以下に、それぞれあわ立っていたことを示す。この結果から明らかなように、ポリエーテル変性シリコンオイル及び平均分子量が 80,000 以上のシリコンオイルを添加したものは、実機でもあわ立ちが抑えられることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明の冷凍機油は、鉱油を主成分とする基油にポリエーテル変性シリコンオイル及び／又は平均分子量の高いシリコンを添加したために、泡立ちを抑制することができ、圧縮機のキャビテーションの発生を防止し、運転音を低減でき、地球環境にやさしい炭化水素冷媒を用いる冷凍機の潤滑油として非常に有用である。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

C 1 0 N 30:06
C 1 0 N 30:18
C 1 0 N 40:30

F I

C 1 0 N 30:06
C 1 0 N 30:18
C 1 0 N 40:30

テーマコード (参考)